Rec'd PCT/PTO 30 SEP 2004

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
14 juin 2001 (14.06.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/41942 A2

(51) Classification internationale des brevets[7]: B05D 7/24

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/03418

(22) Date de dépôt international:
6 décembre 2000 (06.12.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/15376 6 décembre 1999 (06.12.1999) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)*: **CEBAL S.A.** [FR/FR]; 98, boulevard Victor-Hugo, F-92115 Clichy (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)*: **BEN-MALEK, Mohamed** [FR/FR]; 7, rue Franz Schubert, F-38400 Saint Martin d'Hères (FR). **JUPIN, Alain** [FR/FR]; 19, rue des Rondes, F-51800 Sainte Ménéhould (FR).

(74) Mandataire: **FENOT, Dominique**; Pechiney, 217, cours Lafayette, F-69451 Lyon Cedex 06 (FR).

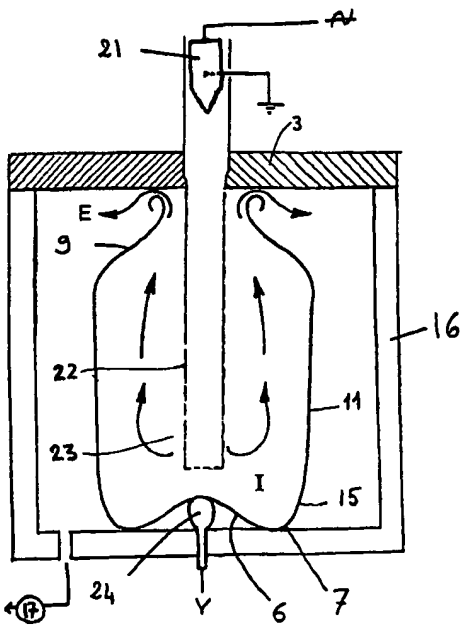
(81) États désignés *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés *(régional)*: brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR DEPOSITING A COATING ON THE WALL OF METALLIC CONTAINERS

(54) Titre: PROCEDE DE DEPÔT D'UN REVÊTEMENT SUR LA PAROI DE BOITIERS METALLIQUES



(57) Abstract: The invention relates to a method for depositing a coating on the wall of a metal container. According to said method, the coating is deposited using a plasma at a pressure close to atmospheric pressure. The metallic container can be an aerosol dispenser can and the resulting coating advantageously replaces the internal layer of varnish usually deposited in containers of this type.

[Suite sur la page suivante]

WO 01/41942 A2

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— *Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé: Procédé de dépôt d'un revêtement sur la paroi d'un récipient métallique dans lequel on dépose le revêtement à l'aide d'un plasma sous une pression voisine de la pression atmosphérique. Le récipient métallique peut être un boîtier de distributeur aérosol et le revêtement obtenu remplace avantageusement la couche de vernis interne généralement déposée dans de tels récipients.

PROCEDE DE DEPOT D'UN REVETEMENT SUR LA PAROI DE BOITIERS METALLIQUES

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne un procédé permettant de déposer un revêtement protégeant la surface interne ou externe de récipients métalliques. Ces récipients sont destinés à contenir des produits liquides à pâteux tels que des produits pharmaceutiques, parapharmaceutiques, cosmétiques et alimentaires. Il peut s'agir de boîtiers distributeurs de produits sous forme d'aérosol, de mousse ou de gel à l'aide d'un gaz sous pression.

ETAT DE LA TECHNIQUE

Les récipients métalliques mettent les produits qu'ils contiennent à l'abri d'une contamination par l'extérieur ou d'une dégradation de leur composition par évaporation de l'un de leurs constituants. La paroi métallique est en effet une excellente barrière de diffusion aux gaz et aux arômes. Par contre il est souvent préférable d'éviter que cette paroi se trouve en contact direct avec lesdits produits. Ce contact peut en effet être maintenu plusieurs années dans les conditions de températures relativement élevées prévues dans le cadre de l'utilisation de ce type de conditionnement (environ 50°C) et de telles conditions ne permettent pas d'éviter une certaine sensibilité à la corrosion, quel que soit le métal employé. Pour cette raison, la paroi métallique est en général revêtue intérieurement d'une couche de vernis destinée à faire durablement barrière aux environs de 50°C entre le gaz propulseur, les produits et ladite paroi métallique.

La nature du vernis et son épaisseur sont choisis en fonction des produits ou du gaz propulseur contenus. Il s'agit en général de composés époxy-phénoliques, d'organosols vinyliques, de polyesters, du polyamides imides, etc... Le vernis est déposé sur la paroi interne du récipent par un pistolet qui entre plus ou moins profondément dans le boîtier mis en rotation (voir figure 1). Le vernis est ensuite séché par traitement thermique ou polymérisé par excitation UV. Mais, quelle que soit la nature du vernis utilisé, on obtient une couche peu ductile, en général d'autant moins ductile qu'elle a de bonnes propriétés de barrière de diffusion. En raison de cette faible ductilité, il est nécessaire de limiter la déformation plastique imposée ultérieurement au récipient.

PROBLEME POSE

Le problème se pose sur tous les types de récipients métalliques dont le goulot entourant l'orifice de distribution a un diamètre inférieur au diamètre (ou à une grande dimension caractéristique) du corps du conteneur. Nous allons illustrer ce problème avec les boîtiers de distributeur aérosols: ceux-ci présentent un fond, un corps sensiblement cylindrique et un col en forme d'épaule reliant le corps cylindrique à une ouverture, de diamètre sensiblement inférieur à celui du corps cylindrique. Cette ouverture est entourée par un bord roulé, sur lequel on vient fixer une coupelle supportant la valve de distribution.

La pose du vernis sur la surface intérieure est surtout délicate lorsqu'il s'agit de boîtiers monoblocs. Dans le cas de boîtiers réalisés avec un fond et/ou un dôme rapporté(s), il est possible de faire le dépôt de vernis sur les parties déjà déformées, l'opération s'effectuant avant l'assemblage de chacune de ces pièces. Par contre, ces boîtiers présentent des qualités esthétiques inférieures à celles des boîtiers monoblocs et présentent plus de risques de perte d'étanchéité. Les boîtiers en alliage d'aluminium présentent l'avantage de pouvoir être réalisés monoblocs: une ébauche avec un fond et une paroi

cylindrique est mise en forme par filage par choc (ou emboutissage), suivi éventuellement de passes d'étirage puis l'extrémité ouverte de l'ébauche cylindrique est conifiée (formation du col), rognée et tamponnée pour former un bord roulé destiné à recevoir la coupelle de valve.

Il est difficile de faire le dépôt du vernis lorsque le boîtier multipièces est déjà assemblé ou lorsque le boîtier monobloc est complètement mis en forme. L'accessibilité du pistolet à l'intérieur du boîtier est en effet restreinte en raison du faible diamètre de l'ouverture du col (en général un pouce ou moins) de telle sorte que l'épaisseur du revêtement ne peut pas être régulière à l'intérieur du boîtier.

En effet, si l'on veut vernir l'intérieur du boîtier lorsque celui-ci est complètement mis en forme, il est nécessaire d'avoir un fond de forme suffisamment peu accidentée pour permettre aux pistolets de diffuser le vernis sur la totalité de la paroi du fond. Celui-ci a classiquement la forme d'un pied torique extérieur qui entoure un dôme concave destiné à mieux résister à la pression interne. Pour recouvrir de vernis toute la paroi du fond il faut avoir un pied torique aussi large et peu profond que possible. De plus, même si le dépôt du vernis est effectué avant que l'extrémité ouverte ne soit conifiée, il faut utiliser des buses très minces délicates d'emploi - car elles sont fragiles et se bouchent facilement - et leur imposer un trajet assez long, pour couvrir le plus régulièrement possible l'ensemble de la surface intérieure, ce qui limite fortement les cadences de production.

On fait donc en général le dépôt du vernis sur la face intérieure de l'ébauche de boîtier, c'est-à-dire avant conification de l'extrémité ouverte et avant mise en forme complète du fond. Si le rétreint correspondant à la conification est relativement bien accepté par le vernis en raison de la nature compressive des contraintes engendrées, il n'en est pas de même pour les opérations de

tamponnage destinées à réaliser le bord roulé et pour les opérations de mise en forme du fond du boîtier, ces deux types de mise en forme faisant intervenir des contraintes de traction et conduisant assez rapidement à la création de craquelures sur le vernis. Il en résulte une perte des propriétés barrières recherchées.

Ainsi, pour éviter la chute de ces propriétés barrières, l'homme du métier en est réduit soit à choisir un vernis plus ductile mais moins efficace soit à limiter au strict nécessaire la déformation ultérieure de l'ébauche de boîtier ce qui limite les conditions d'emploi des boîtiers aérosols ainsi produits (diamètre plus faible donc moindre contenance). L'homme du métier aboutit donc à un compromis rarement satisfaisant.

On connaît par ailleurs des procédés permettant de revêtir la surface interne de récipients métalliques tels que les boîtes-boissons. Ainsi WO95/22413, DE 43 18 086 ou encore FR 2 776 540 divulguent des dispositifs complexes permettant de mettre en œuvre, à très grandes cadences, le dépôt d'un revêtement assisté par plasma sur la surface intérieure d'un boîtier. Les procédés mis en œuvre ont comme caractéristique commune d'imposer un vide assez poussé à l'intérieur du récipient. Pour satisfaire à cette double contrainte: très forte cadences et vide poussé, ces dispositifs sont nécessairement très coûteux et ne peuvent être amortis économiquement qu'avec la production d'une quantité considérable de récipients ainsi traités.

PROBLEME POSE

La demanderesse a cherché un procédé fiable permettant d'obtenir un revêtement protégeant efficacement la paroi de récipients métalliques, ce procédé devant être économiquement satisfaisant pour la fabrication de

récipients métalliques qui, tels les boîtiers pour distributeurs aérosols, sont réalisés à des cadences et en quantités typiquement dix à cent fois plus faibles que les boîtes-boissons.

OBJET DE L'INVENTION

L'objet de l'invention est un procédé de dépôt d'un revêtement sur la surface d'un récipient métallique, ledit procédé étant assisté par plasma, caractérisé en ce que ledit procédé est réalisé sous une pression voisine de la pression atmosphérique.

Selon l'invention, on effectue ce dépôt en utilisant un réacteur plasma de traitement de surface. Le plasma peut être généré sous différents types de décharges: arc, décharge luminescente, décharge au travers d'une barrière diélectrique ou décharge de type corona avec différents types d'excitation: micro-ondes, radiofréquences, courant alternatif de moyenne fréquence. Les deux derniers types de génération de plasma présentent l'avantage de pouvoir être réalisés sous une pression voisine de la pression atmosphérique.

En effectuant un revêtement par condensation après décomposition d'un corps ou d'un composé gazeux, le plasma peut être généré

- soit par décharge barrière diélectrique ou décharge de type corona entre le boîtier et une électrode; dans ce cas, l'entrefer devant être assez étroit, le dépôt se fait de préférence avant conification;
- soit en utilisant un mode de génération de plasma transféré: on forme le plasma en dehors de la zone de traitement au moyen d'une décharge à arc ou d'une décharge micro-onde ou radiofréquence. Ce plasma est ensuite introduit à l'intérieur du récipient au moyen d'un manchon qui permet d'assurer la répartition homogène du revêtement sur la surface

intérieure dudit récipient. Le récipient se trouve ainsi dans une position de post-décharge.

Avec une pression de travail proche de la pression atmosphérique, le temps du traitement de dépôt est notablement réduit. Intégré dans la ligne de fabrication ou effectué hors ligne (en batch), ce traitement devient économiquement compatible avec des cadences de fabrications de l'ordre de plusieurs centaines d'unités par minute.

Le traitement de revêtement peut être effectué en « batch » sur une quantité de boîtiers en rapport avec le flux continu de boîtiers provenant de la chaîne de fabrication. Le traitement batch peut être effectué de façon totalement indépendante de la chaîne de fabrication qui inclut le laquage et/ou le survernissage de la surface extérieure des boîtiers. Mais on peut également envisager d'intégrer le traitement dans le cycle de fabrication.

Le matériau à déposer peut être tout matériau ne réagissant pas avec les produits et le gaz propulseur destinés à être contenus dans le boîtier. De préférence, on choisit le carbone à tendance polymérique, c'est-à-dire comportant un réseau de chaînes de carbone amorphe avec liaisons hydrogène, la silice, l'alumine, tout oxyde, nitrure ou carbure ou leur mélange ou leur combinaison d'un ou plusieurs des métaux suivants (Si, Mg, Al, Ti, Zr, Nb, Ta, Mo, W, V) ou encore une matière plastique polymérisée sous assistance plasma.

Quel que soit le procédé de génération du plasma choisi, on vise une épaisseur de dépôt comprise entre 150 Å et 1500 Å, de préférence 200 à 500 Å. On vise 100 Å/s comme ordre de grandeur de la vitesse de dépôt. Celle-ci est de l'ordre de 50 Å/s quand on fait appel à un plasma froid (décharge type corona ou diélectrique); par contre, elle peut dépasser 300 Å/s avec un

plasma type plasma thermique. Ainsi la durée du dépôt peut être limitée à quelques secondes, voire quelques dixièmes de secondes avec le plasma type plasma thermique. Même s'il faut traiter simultanément plusieurs boîtiers, on peut introduire dans la chaîne de fabrication des accumulateurs de taille identique à ceux qui sont employés dans l'art antérieur pour le séchage du vernis. Le procédé permettant une plus grande vitesse de dépôt est préféré s'il s'agit d'introduire un dispositif de traitement intégré dans la chaîne de fabrication.

Pour le dépôt de carbone à tendance polymérique, on choisit de préférence comme gaz précurseur, un *gaz* choisi parmi les alcanes, les alcènes ou les alcynes ou leur mélanges.

Pour le dépôt de silice, on emploie de préférence comme gaz précurseur de l'HMDSO (hexaméthyle-disiloxane) ou du TMDSO (triméthyle-disiloxane). Pour le dépôt d'alumine, on emploie de préférence comme gaz précurseur un gaz de composé organométallique, tel que le tributyle-aluminium $Al(C_4H_9)_3$ ou le triéthyle-aluminium, que l'on fait circuler dilué dans un mélange argon et oxygène. En jouant sur la proportion d'oxygène, on réalise des dépôts contenant une certaine proportion de carbone pouvant atteindre 20%. La demanderesse a constaté sur de tels dépôts que l'on obtenait un comportement d'autant plus ductile que le dépôt est riche en carbone, sans doute parce le réseau de silice ou d'alumine, dans lequel le carbone doit être incorporé, est plus lâche.

De même, lorsqu'on fait un dépôt de carbone, il est préférable de mélanger le précurseur choisi (de l'acétylène par exemple) avec l'un des gaz précités (HMDSO , TMDSO , tributyle-aluminium) de façon à obtenir des propriétés barrières améliorées. Pour les dépôts effectués sur des ébauches de boîtier devant être par la suite déformées, on détermine le mélange de telle sorte que

la teneur en aluminium ou en silicium du dépôt soit voisine ou inférieure à 5 %. Il s'agit en effet d'améliorer l'adhérence du dépôt sur le substrat mais de ne pas trop dégrader le comportement ductile du dépôt, et éviter ainsi un écaillage au moment de la déformation ultérieure.

Ce procédé présente l'avantage de pouvoir être effectué sous une pression proche de la pression atmosphérique, de préférence entre 200 et 760 millimètres de mercure. Une pression légèrement plus faible que la pression atmosphérique permet de mieux contrôler la pureté du gaz circulant dans le conteneur. On réalise de préférence un balayage préalable avec un gaz inerte, du type argon pour éviter la formation d'impuretés (risque de réaction avec l'azote de l'air, la vapeur d'eau, etc....) susceptibles de détériorer la qualité de l'adhérence de la couche ainsi déposée.

Dans une première variante de l'invention, on réalise en ligne le dépôt par décharge diélectrique, de préférence au milieu de la chaîne de fabrication, sur les ébauches de boîtiers non encore conifiées. On introduit une électrode de forme adaptée au fond et à la paroi cylindrique de l'ébauche. Pour avoir un dépôt régulier, l'électrode doit en effet être aussi proche que possible de la paroi à revêtir (distance typiquement inférieure au centimètre). Ceci incite à employer une électrode épousant la forme de l'intérieur du boîtier, que l'on peut introduire dans le boîtier avant conification. On introduit l'électrode dans le volume intérieur du boîtier. Celle-ci, descendant assez bas dans le boîtier est de préférence creuse, de façon à alimenter l'intérieur du boîtier en gaz précurseur. Elle est enrobée d'une matière plastique de type polypropylène sur une épaisseur au moins égale à 20 μ. L'électrode doit être remplacée (du moins ré-enrobée) régulièrement car le polymère se décompose au cours du traitement. En contrepartie, le carbone ainsi libéré peut servir à la formation du carbone à tendance polymérique du revêtement à déposer, ce qui permet de diminuer la quantité de gaz précurseur consommée.

Pour cette première variante, il est préférable de limiter l'épaisseur du dépôt à 300 Å. On choisit de préférence un revêtement comportant du carbone à tendance polymérique obtenu par décomposition d'un précurseur comportant un gaz de type alcène. Il est possible également de déposer un vernis peu réticulé obtenu par polymérisation plasma.

Le revêtement obtenu, beaucoup plus fin que la couche de vernis de l'art antérieur et mieux ancré sur son substrat, tolère en effet la déformation ultérieure compressive imposée par la conification sans pour cela se craqueler et perdre ainsi l'efficacité de ses propriétés barrières.

Afin d'obtenir une bonne adhérence de la couche déposée, il est préférable que le substrat présente, juste avant le traitement de dépôt, une surface activée, ou tout au moins, bien nettoyée.

Cette préparation de la surface peut être assurée par le traitement prévu dans l'art antérieur, où, avant vernissage intérieur, on enlève en effet les traces de lubrifiant (stéarate de zinc ou équivalent) utilisé pour faciliter le filage par choc en effectuant un dégraissage de préférence thermique, ou encore un dégraissage chimique tel que l'un de ceux classiquement employés, c'est-à-dire en utilisant un diluant de type perchloréthylène ou en pratiquant un lavage à chaud de l'intérieur des boîtiers avec de la soude caustique suivi d'un blanchiment avec de l'acide nitrique..

Les boîtiers sont sortis de la chaîne transfert d'une façon identique à celle employée pour le dépôt de vernis intérieur. Le cycle devant être 5 à 15 fois plus long que celui du vernissage, il est préférable de placer les boîtiers sur un ou plusieurs plateaux tournants de plus grand diamètre que celui des tourelles utilisées pour le dépôt de vernis. Le boîtiers sont maintenus par un dispositif

semblable à celui employé sur les conifieuses. De préférence, les fonds sont mis à leur forme finale (pied torique entourant un dôme concave) par exemple par tamponnage avant d'introduire l'électrode de forme dans le boîtier.

Dans une deuxième variante de l'invention, on réalise le dépôt avec un mode de génération de plasma transféré, soit hors ligne, soit de préférence en ligne, à la fin de la chaîne de fabrication lorsque le boîtier est conifié et que le bord roulé est réalisé autour de l'ouverture. Le deuxième exemple montre un dispositif où le plasma est formé par excitation à arc haute fréquence. Le plasma est introduit à l'intérieur du récipient en passant à travers un manchon, perforé, isolant et réfractaire. Ce manchon est introduit dans l'intérieur du boîtier et son extrémité ouverte est placée à proximité du fond de telle sorte que le plasma doit circuler du fond du boîtier vers l'ouverture. Il est perforé sur toute sa hauteur pour laisser circuler le plasma dans tout le volume intérieur du récipient. Lorsque des vitesses de dépôt extrêmement élevées sont visées, on prévoit de refroidir ce manchon au moyen d'un système de double paroi avec une circulation d'eau entre les parois.

Dans une troisième variante de l'invention, on réalise en ligne le dépôt par décharge corona, de préférence en fin de chaîne de fabrication, sur les boîtiers déjà conifiés. On introduit une électrode de forme adaptée à l'ouverture: sa section orthogonale a un contour présentant un grand nombre de convexités et d'angles aigus orientés vers l'extérieur; mais son contour enveloppe a un diamètre inférieur à celui de l'ouverture. De la sorte l'électrode, métallique, peut être introduite facilement dans le boîtier déjà conifié et présente des convexités longitudinales et des arêtes orientées vers la paroi interne du boîtier. Une telle géométrie d'électrode favorise les effets de pointe favorables à ce type de décharge. Comme dans les autres variantes, l'électrode, descendant assez bas dans le boîtier, est de préférence creuse, de façon à alimenter l'intérieur du boîtier en gaz précurseur.

Evidemment, rien ne s'oppose à ce qu'un dépôt puisse également être effectué à l'extérieur de la paroi du boîtier. De plus, même si la réalisation d'un boîtier métallique pour distributeur de produits sous forme d'aérosols a été décrite pour illustrer l'invention, celle-ci s'applique à la réalisation de tout récipient métallique dont on cherche à isoler la paroi par rapport au produit qu'il est destiné à contenir.

La figure 1 illustre le pistolet utilisé pour le revêtement d'un vernis employé dans l'art antérieur. Le pistolet **60** est introduit dans l'ébauche de boîtier **1** (Figure 1b), c'est-à-dire le boîtier obtenu après filage mais avant conification et mise en forme du fond **5**. L'ébauche est mise en rotation **R** et le pistolet **60** distribue le vernis **61** sur la face intérieure de ladite ébauche.

La figure 2 représente un dispositif permettant de revêtir l'intérieur des boîtiers par excitation d'un plasma sous une pression proche de la pression atmosphérique selon la deuxième variante de l'invention.

La figure 3 schématise un dispositif permettant de revêtir l'intérieur des boîtiers par excitation d'un plasma sous une pression proche de la pression atmosphérique selon la première variante de l'invention.

MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

Exemple 1. Dépôt d'un revêtement d'alumine sur la paroi interne d'un boîtier aérosol monobloc (Figure 2)

Cet exemple correspond à la deuxième variante de l'invention: la méthode employée permet de revêtir la surface interne d'un boîtier **11** déjà mis en forme, présentant un col **9** et un fond **15**, composé d'un pied torique **7** entourant un dôme concave **6**.

Le boîtier **11** est placé dans une enceinte **16** dans laquelle il est possible de faire très rapidement une dépression de l'ordre de 300 mm de mercure. Une petite électrode **24** se trouvant au centre de l'enceinte est amenée au contact du fond **15** et le boîtier est porté à un potentiel **V** permettant de contrôler la qualité et la régularité du dépôt obtenu.

On déplace l'ensemble de telle sorte qu'il soit mis au regard d'un dispositif de génération de plasma transféré **21** solidaire d'un manchon **22.** Le manchon **22** est ensuite introduit dans le boîtier **11**. Avant que le plasma ne soit formé, la pression est portée à 300 mm de mercure et on injecte de l'argon par le manchon **22** de telle sorte que l'air ambiant stagnant dans le boîtier soit évacué en dehors de l'enceinte.

Le manchon **22** est généralement en quartz ou en céramique. En l'occurrence, on utilise un mélange alumine - zircone. Il possède un grand nombre de perforations **23** de petit diamètre ($\varnothing \leq 0{,}1$ mm) traversant son épaisseur (de l'ordre de 3 mm). Ces perforations sont réalisées sur toute la hauteur du manchon **22**. Avant et pendant la génération du plasma, les moyens de pompage **17** de l'enceinte **16** fonctionnent et créent un différentiel de pression entre l'intérieur **I** du boîtier et l'enceinte **E** tel que le gaz injecté dans le boîtier circule en remontant vers le col.

On injecte un mélange tributyle aluminium (10%) argon (85 %) et oxygène (5%) comme gaz précurseur. Le plasma, généré par une source excitée à 250 kHz sous un tension de 10 kV, vient affleurer la surface interne du boîtier en apportant les éléments composant le revêtement qui est composé essentiellement d'alumine mais comprend un peu de carbone à tendance polymérique. Une dizaine de secondes suffit pour obtenir un revêtement de 250 Å.

Exemple 2. Dépôt d'un revêtement mixte en carbone à tendance polymérique et silice sur la paroi interne d'une ébauche de boîtier aérosol (Figure 3)

Cet exemple illustre la première variante de l'invention. Il s'agit du dépôt d'un revêtement de la surface interne de boîtiers au milieu de la chaîne de fabrication, c'est-à-dire à un stade où le boîtier n'est pas encore conifié. Ce stade se situe dans la chaîne de fabrication exactement à l'étape actuelle du dépôt de vernis de l'art antérieur, que ce procédé propose de remplacer.

L'électrode **32** a une forme qui épouse à 2 mm près la forme de la surface interne d'une ébauche de boîtier **1** filée étirée. Elle est enrobée d'une couche de polypropylène de 20 μ. Le fond de l'ébauche a déjà été mis en forme: il comprend un pied torique **7** qui entoure un dôme concave **6.** L'électrode est percée d'un conduit **31** qui permet d'apporter le gaz précurseur **P** dans l'entrefer entre l'électrode et le boîtier

Le boîtier est placé à l'intérieur d'un manchon **30.** Un chapeau **33** portant l'électrode **32** est placé au dessus de l'ensemble, à l'intérieur duquel des moyens de pompage primaire sont actionnés avant la mise en place du chapeau, de telle sorte que l'air est expulsé (**70**) de l'intérieur du manchon et du boîtier et est remplacé par le gaz inerte amené par l'intérieur de l'électrode. Une pression voisine de 300 mm de mercure est atteinte à l'intérieur de l'enceinte. Dans le fond du manchon, un contacteur **34** est plaqué contre le fond **5'** du boîtier. On porte celui-ci à la masse et l'on applique une vingtaine de kV sur l'électrode. Le gaz, un mélange acétylène - HMDSO -argon, dont le débit correspond respectivement à 20 sccm, 10 sccm et 15 sccm (sscm étant une unité signifiant cm3 standard par minute) est injecté et le plasma est

généré par une source excitée à une fréquence de 250 kHz. Quelques secondes suffisent pour obtenir un dépôt régulier de l'ordre de 250 Å.

Il est possible de ne pas utiliser d'enceinte et de faire le traitement à pression atmosphérique; dans ce cas, il est préférable de faire un balayage d'argon préalable au traitement plasma de façon à évacuer l'air stagnant. Le dépôt nécessite dans ce cas quelques secondes de plus.

Exemple 3. Dépôt d'un revêtement d'alumine sur la paroi interne d'une ébauche de boîtier aérosol

Cet exemple correspond à la troisième variante de l'invention, où on réalise le dépôt par décharge corona en fin de chaîne de fabrication, sur les boîtiers déjà conifiés.

On introduit une électrode de forme adaptée à l'ouverture: sa section orthogonale a un contour présentant un grand nombre de convexités et d'angles aigus orientés vers l'extérieur; mais son contour enveloppe a un diamètre inférieur à celui de l'ouverture (25, 4 mm). De la sorte l'électrode, métallique, peut être introduite facilement dans le boîtier déjà conifié (diamètre du corps cylindrique du boîtier: 45 mm) et présente des convexités longitudinales et des arêtes orientées vers la paroi interne du boîtier.

L'électrode est creuse, ce qui permet d'alimenter l'intérieur du boîtier en gaz précurseur. On injecte un mélange tributyle aluminium (10%) argon (85 %) et oxygène (5%) comme gaz précurseur.

Le boîtier est l'anode, l'électrode la cathode. On impose une tension de 15 kV pulsée à 200 kHz. Le plasma est généré entre les arêtes de l'électrode et la

paroi interne du boîtier distante d'une dizaine de mm de ces arêtes et vient affleurer la surface interne du boîtier en apportant les éléments composant le revêtement qui est composé essentiellement d'alumine mais comprend un peu de carbone à tendance polymérique

Un manchon isolant est placé en partie haute de l'électrode, ce qui permet d'éviter un dépôt préférentiel au niveau du col.

AVANTAGES DU PROCEDE SELON L'INVENTION

Avantages concernant plus particulièrement la fabrication de boîtiers pour distributeur aérosols:

- le dépôt est mince et déformable: les propriétés barrières sont maintenues ;
- le dépôt est régulier ;
- possibilité de définir des formes de fond plus accidentées, avec notamment un pied torique plus étroit
- il n'est plus nécessaire d'équiper la chaîne de fabrication des enceintes de traitement thermique pour le séchage du vernis.

REVENDICATIONS

1) Procédé de dépôt d'un revêtement sur la surface interne d'un récipient métallique dans lequel on dépose le revêtement à l'aide d'un plasma caractérisé en ce que le plasma est généré sous une pression voisine de la pression atmosphérique

2) Procédé selon la revendication 1 où le plasma est généré sous une pression comprise entre 200 et 760 millimètres de mercure.

3) Procédé selon la revendication 1 ou 2, où le dépôt est précédé par un balayage avec un gaz inerte.

4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 où ledit revêtement a une épaisseur comprise entre 150 et 1500 Å et comprend un matériau ou un mélange de matériaux appartenant au groupe suivant: carbone à tendance polymérique, oxydes, nitrures ou carbures ou leur mélange ou leur combinaison d'un ou plusieurs des métaux suivants (Si, Mg, Al, Ti, Zr, Nb, Ta, Mo, W, V).

5) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 où ledit récipient métallique est un boîtier de distributeur aérosol et où sa surface interne est revêtue avant conification.

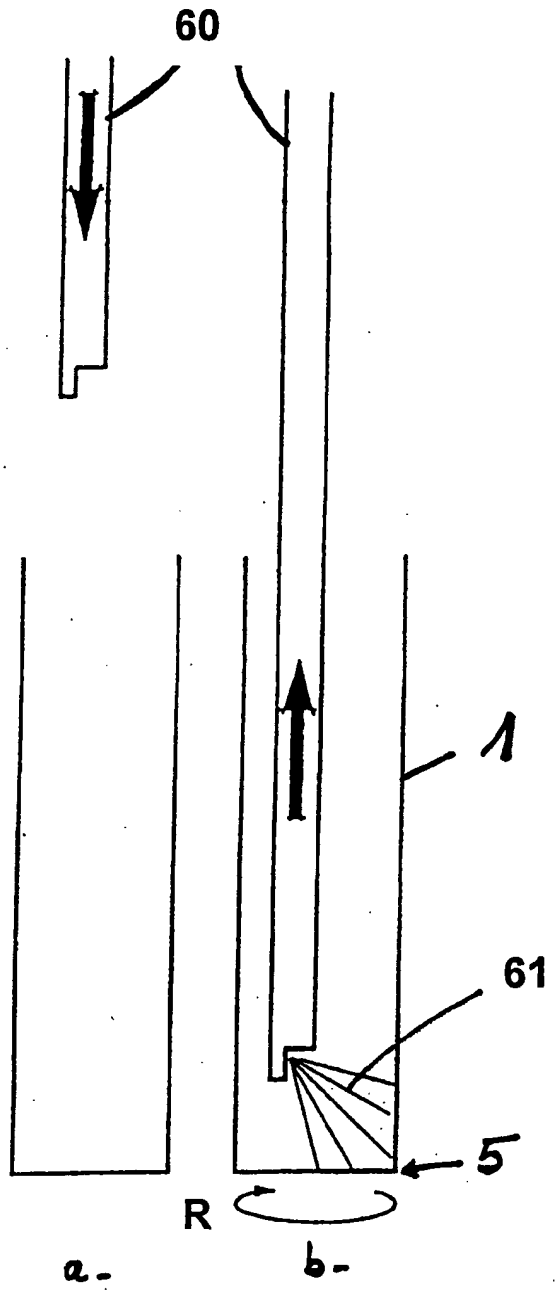


Fig.1 (art antérieur)

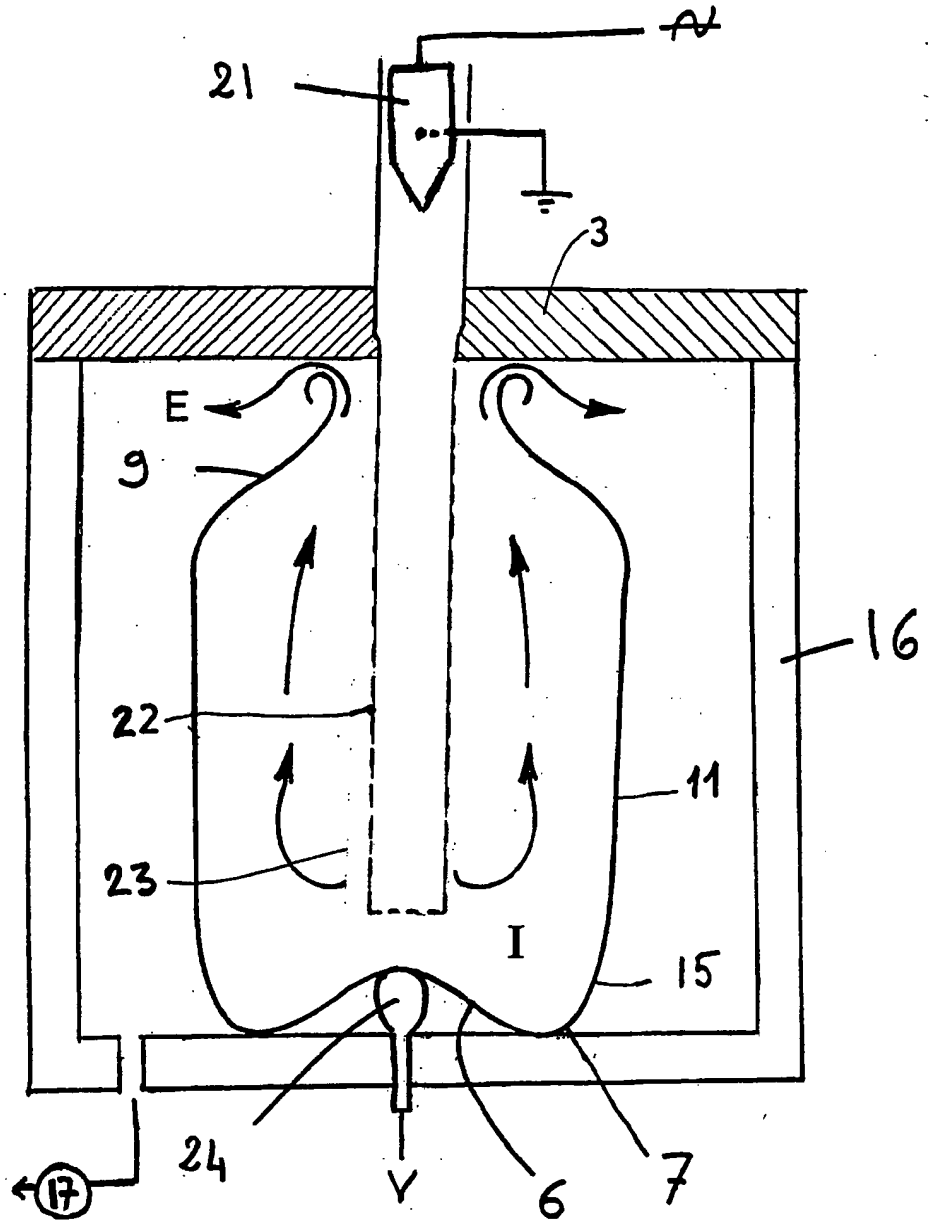


Fig.2

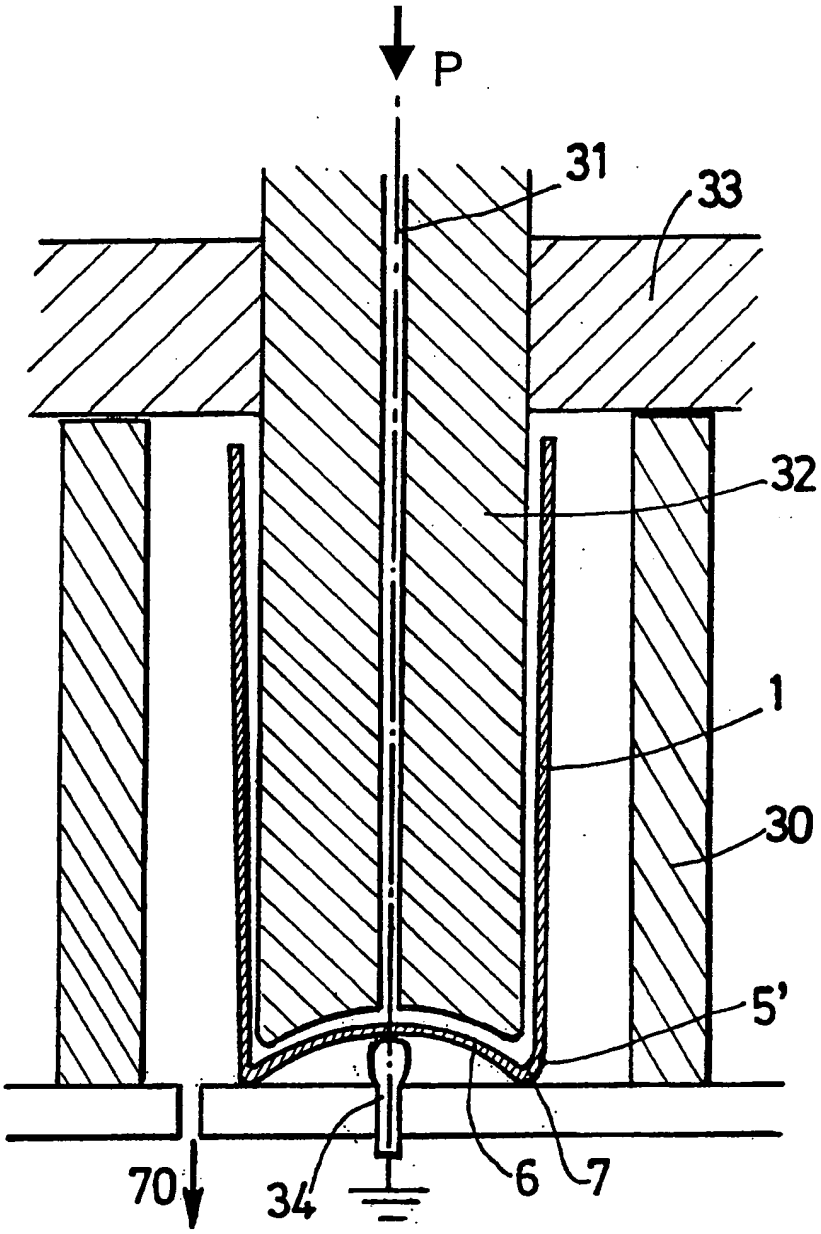


Fig.3

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
14 juin 2001 (14.06.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/41942 A3

(51) Classification internationale des brevets[7] : B05D 7/24, 7/22, C23C 16/04, 14/04, 4/00, 4/12, 4/14

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR00/03418

(22) Date de dépôt international :
6 décembre 2000 (06.12.2000)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
99/15376 6 décembre 1999 (06.12.1999) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **CEBAL S.A.** [FR/FR]; 98, boulevard Victor-Hugo, F-92115 Clichy (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **BEN-MALEK, Mohamed** [FR/FR]; 7, rue Franz Schubert, F-38400 Saint Martin d'Hères (FR). **JUPIN, Alain** [FR/FR]; 19, rue des Rondes, F-51800 Sainte Ménéhould (FR).

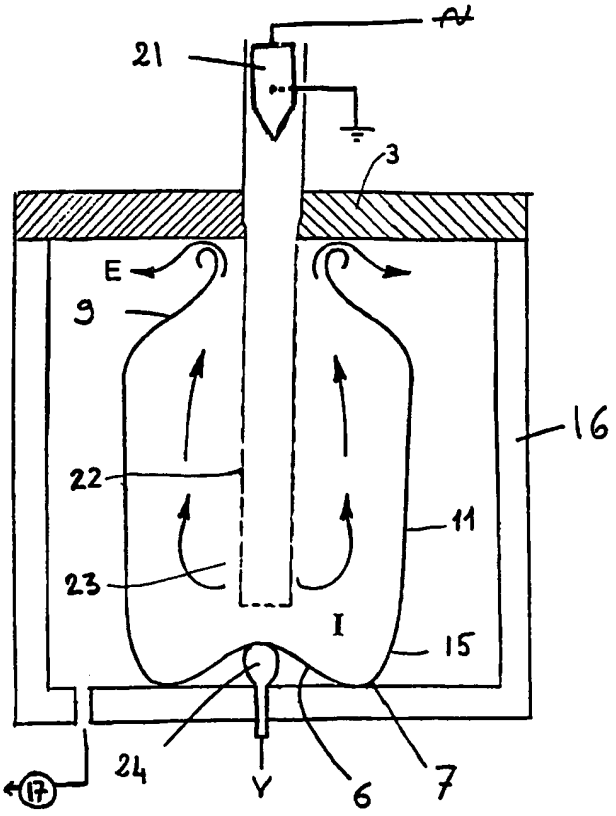
(74) Mandataire : **FENOT, Dominique**; Pechiney, 217, cours Lafayette, F-69451 Lyon Cedex 06 (FR).

(81) États désignés *(national)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR DEPOSITING A COATING ON THE WALL OF METALLIC CONTAINERS

(54) Titre : PROCEDE DE DEPÔT D'UN REVÊTEMENT SUR LA PAROI DE BOITIERS METALLIQUES



(57) Abstract: The invention relates to a method for depositing a coating on the wall of a metal container. According to said method, the coating is deposited using a plasma at a pressure close to atmospheric pressure. The metallic container can be an aerosol dispenser can and the resulting coating advantageously replaces the internal layer of varnish usually deposited in containers of this type.

(57) Abrégé : Procédé de dépôt d'un revêtement sur la paroi d'un récipient métallique dans lequel on dépose le revêtement à l'aide d'un plasma sous une pression voisine de la pression atmosphérique. Le récipient métallique peut être un boîtier de distributeur aérosol et le revêtement obtenu remplace avantageusement la couche de vernis interne généralement déposée dans de tels récipients.

WO 01/41942 A3

ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) **États désignés** *(régional)* : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 13 décembre 2001

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/[redacted]00/03418

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B05D7/24 B05D7/22 C23C16/04 C23C14/04 C23C4/00
C23C4/12 C23C4/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B05D C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 324 539 A (DAIMLER BENZ AG) 28 October 1998 (1998-10-28) the whole document	1,2
X	DE 197 42 691 C (SIEMENS AG) 28 January 1999 (1999-01-28) the whole document	1,2
X	EP 0 716 156 A (FORD WERKE AG ;FORD MOTOR CO (GB); FORD MOTOR CO (US)) 12 June 1996 (1996-06-12) the whole document	1,2
X	US 5 194 304 A (MCCUNE JR ROBERT C ET AL) 16 March 1993 (1993-03-16) the whole document	1,2

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 June 2001	04/07/2001

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Brothier, J-A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PC[redacted] 00/03418

C.(Continuation) DOCUMENTS CO[redacted]RED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 896 073 A (DAIMLER BENZ AG) 10 February 1999 (1999-02-10) paragraphs '0010!,'0011!	1,2
X	MCCUNE R C: "THERMAL SPRAYING OF CYLINDER BORE SURFACES FOR ALUMINUM ENGINE BLOCKS" WELDING JOURNAL,US,AMERICAN WELDING SOCIETY. MIAMI, vol. 74, no. 8, 1 August 1995 (1995-08-01), pages 41-47, XP000542818 ISSN: 0043-2296 the whole document	1,2
X	US 5 296 667 A (MARANTZ DANIEL R ET AL) 22 March 1994 (1994-03-22) column 16, line 4 -column 17, line 3; figures 5,6	1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 252 (C-369), 29 August 1986 (1986-08-29) & JP 61 079774 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 23 April 1986 (1986-04-23) abstract	1
A	WO 95 22413 A (COCA COLA CO) 24 August 1995 (1995-08-24) the whole document	1
A	DE 43 18 086 A (KAUTEX WERKE GMBH ;PLASMA ELECTRONIC GMBH (DE)) 8 December 1994 (1994-12-08) the whole document	1
A	FR 2 776 540 A (SIDEL SA) 1 October 1999 (1999-10-01) the whole document	1
A	US 4 859 489 A (PINKHASOV EDUARD) 22 August 1989 (1989-08-22) the whole document	1
A	WO 95 21948 A (COCA COLA CO) 17 August 1995 (1995-08-17) the whole document	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/[redacted] 00/03418

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 2324539	A	28-10-1998	DE	19717825 A	29-10-1998
			FR	2762618 A	30-10-1998
			IT	RM980268 A	25-10-1999
			JP	2893402 B	24-05-1999
			JP	10330905 A	15-12-1998
			US	6180189 B	30-01-2001
DE 19742691	C	28-01-1999	WO	9916923 A	08-04-1999
EP 0716156	A	12-06-1996	US	5671532 A	30-09-1997
			CA	2164137 A	10-06-1996
			DE	69516643 D	08-06-2000
			DE	69516643 T	31-08-2000
			ES	2148448 T	16-10-2000
			JP	8210177 A	20-08-1996
US 5194304	A	16-03-1993	CA	2099396 A	08-01-1994
			DE	4321673 A	13-01-1994
			GB	2268510 A,B	12-01-1994
			US	5364663 A	15-11-1994
EP 0896073	A	10-02-1999	DE	19733205 A	04-02-1999
			JP	11158598 A	15-06-1999
			US	6080360 A	27-06-2000
US 5296667	A	22-03-1994	AT	145159 T	15-11-1996
			CA	2089874 A	01-03-1992
			DE	69123152 D	19-12-1996
			DE	69123152 T	05-06-1997
			EP	0546121 A	16-06-1993
			JP	2959842 B	06-10-1999
			JP	6501131 T	27-01-1994
			WO	9204133 A	19-03-1992
			US	5442153 A	15-08-1995
JP 61079774	A	23-04-1986	NONE		
WO 9522413	A	24-08-1995	AT	179914 T	15-05-1999
			BR	9505649 A	19-03-1996
			DE	29522125 U	24-02-2000
			DE	69509597 D	17-06-1999
			DE	69509597 T	16-12-1999
			DK	693975 T	01-11-1999
			EP	0693975 A	31-01-1996
			ES	2131810 T	01-08-1999
			JP	8509166 T	01-10-1996
			NO	954105 A	16-10-1995
			US	6149982 A	21-11-2000
			US	5849366 A	15-12-1998
			ZA	9501048 A	12-10-1995
DE 4318086	A	08-12-1994	CA	2164223 A	08-12-1994
			WO	9427745 A	08-12-1994
			DE	59406143 D	09-07-1998
			EP	0705149 A	10-04-1996
			EP	0778089 A	11-06-1997
			ES	2117789 T	16-08-1998
			US	5677010 A	14-10-1997

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/[redacted]00/03418

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR 2776540	A	01-10-1999	AU	2938999 A	18-10-1999
			BR	9909196 A	05-12-2000
			CN	1298328 T	06-06-2001
			EP	1068032 A	17-01-2001
			WO	9949991 A	07-10-1999
			NO	20004779 A	24-11-2000
US 4859489	A	22-08-1989	JP	2185980 A	20-07-1990
			US	4869203 A	26-09-1989
WO 9521948	A	17-08-1995	US	5565248 A	15-10-1996
			BR	9505647 A	16-01-1996
			EP	0693137 A	24-01-1996
			JP	8508964 T	24-09-1996
			NO	954008 A	09-10-1995
			ZA	9501047 A	02-05-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PC[redacted] 00/03418

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE L[redacted]ANDE
CIB 7 B05D7/24 B05D7/22 C23C16/04 C23C14/04 C23C4/00
C23C4/12 C23C4/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 B05D C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure ou ces documents relevent des domaines sur lesquels a porte la recherche

Base de donnees electronique consultee au cours de la recherche internationale (nom de la base de donnees, et si réalisable, termes de recherche utilises)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GB 2 324 539 A (DAIMLER BENZ AG) 28 octobre 1998 (1998-10-28) le document en entier	1,2
X	DE 197 42 691 C (SIEMENS AG) 28 janvier 1999 (1999-01-28) le document en entier	1,2
X	EP 0 716 156 A (FORD WERKE AG ;FORD MOTOR CO (GB); FORD MOTOR CO (US)) 12 juin 1996 (1996-06-12) le document en entier	1,2
X	US 5 194 304 A (MCCUNE JR ROBERT C ET AL) 16 mars 1993 (1993-03-16) le document en entier	1,2

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories speciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, a un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cite pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
28 juin 2001	04/07/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Brothier, J-A

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES [illegible]ME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visees
X	EP 0 896 073 A (DAIMLER BENZ AG) 10 février 1999 (1999-02-10) alinéas '0010!,'0011!	1,2
X	MCCUNE R C: "THERMAL SPRAYING OF CYLINDER BORE SURFACES FOR ALUMINUM ENGINE BLOCKS" WELDING JOURNAL,US,AMERICAN WELDING SOCIETY. MIAMI, vol. 74, no. 8, 1 août 1995 (1995-08-01), pages 41-47, XP000542818 ISSN: 0043-2296 le document en entier	1,2
X	US 5 296 667 A (MARANTZ DANIEL R ET AL) 22 mars 1994 (1994-03-22) colonne 16, ligne 4 -colonne 17, ligne 3; figures 5,6	1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 252 (C-369), 29 août 1986 (1986-08-29) & JP 61 079774 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 23 avril 1986 (1986-04-23) abrégé	1
A	WO 95 22413 A (COCA COLA CO) 24 août 1995 (1995-08-24) le document en entier	1
A	DE 43 18 086 A (KAUTEX WERKE GMBH ;PLASMA ELECTRONIC GMBH (DE)) 8 décembre 1994 (1994-12-08) le document en entier	1
A	FR 2 776 540 A (SIDEL SA) 1 octobre 1999 (1999-10-01) le document en entier	1
A	US 4 859 489 A (PINKHASOV EDUARD) 22 août 1989 (1989-08-22) le document en entier	1
A	WO 95 21948 A (COCA COLA CO) 17 août 1995 (1995-08-17) le document en entier	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No
PCT/FR 00/03418

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
GB 2324539	A	28-10-1998	DE	19717825 A	29-10-1998
			FR	2762618 A	30-10-1998
			IT	RM980268 A	25-10-1999
			JP	2893402 B	24-05-1999
			JP	10330905 A	15-12-1998
			US	6180189 B	30-01-2001
DE 19742691	C	28-01-1999	WO	9916923 A	08-04-1999
EP 0716156	A	12-06-1996	US	5671532 A	30-09-1997
			CA	2164137 A	10-06-1996
			DE	69516643 D	08-06-2000
			DE	69516643 T	31-08-2000
			ES	2148448 T	16-10-2000
			JP	8210177 A	20-08-1996
US 5194304	A	16-03-1993	CA	2099396 A	08-01-1994
			DE	4321673 A	13-01-1994
			GB	2268510 A,B	12-01-1994
			US	5364663 A	15-11-1994
EP 0896073	A	10-02-1999	DE	19733205 A	04-02-1999
			JP	11158598 A	15-06-1999
			US	6080360 A	27-06-2000
US 5296667	A	22-03-1994	AT	145159 T	15-11-1996
			CA	2089874 A	01-03-1992
			DE	69123152 D	19-12-1996
			DE	69123152 T	05-06-1997
			EP	0546121 A	16-06-1993
			JP	2959842 B	06-10-1999
			JP	6501131 T	27-01-1994
			WO	9204133 A	19-03-1992
			US	5442153 A	15-08-1995
JP 61079774	A	23-04-1986	AUCUN		
WO 9522413	A	24-08-1995	AT	179914 T	15-05-1999
			BR	9505649 A	19-03-1996
			DE	29522125 U	24-02-2000
			DE	69509597 D	17-06-1999
			DE	69509597 T	16-12-1999
			DK	693975 T	01-11-1999
			EP	0693975 A	31-01-1996
			ES	2131810 T	01-08-1999
			JP	8509166 T	01-10-1996
			NO	954105 A	16-10-1995
			US	6149982 A	21-11-2000
			US	5849366 A	15-12-1998
			ZA	9501048 A	12-10-1995
DE 4318086	A	08-12-1994	CA	2164223 A	08-12-1994
			WO	9427745 A	08-12-1994
			DE	59406143 D	09-07-1998
			EP	0705149 A	10-04-1996
			EP	0778089 A	11-06-1997
			ES	2117789 T	16-08-1998
			US	5677010 A	14-10-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No
PCT/FR 00/03418

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2776540	A	01-10-1999	AU	2938999 A	18-10-1999
			BR	9909196 A	05-12-2000
			CN	1298328 T	06-06-2001
			EP	1068032 A	17-01-2001
			WO	9949991 A	07-10-1999
			NO	20004779 A	24-11-2000
US 4859489	A	22-08-1989	JP	2185980 A	20-07-1990
			US	4869203 A	26-09-1989
WO 9521948	A	17-08-1995	US	5565248 A	15-10-1996
			BR	9505647 A	16-01-1996
			EP	0693137 A	24-01-1996
			JP	8508964 T	24-09-1996
			NO	954008 A	09-10-1995
			ZA	9501047 A	02-05-1996